

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-112253

(43)Date of publication of application : 28.04.1989

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 62-271119 (71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.10.1987 (72)Inventor : SAKASHITA KIICHIRO
NAKAHARA TOSHIAKI
TANIGAWA HIROHIDE
MATSUSHIGE NAOKI
YOSHIDA SATOSHI
FUJIWARA MASAJI
MIHASHI YASUO

(54) MAGNETIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance image density, thin line reproduction performance, and gradation by specifying the particle diameter distribution of a magnetic toner comprising at least a binder resin and a magnetic powder.

CONSTITUTION: The magnetic toner has a particle diameter distribution comprising 17W60 number % particles of $\leq 5 \mu m$ diameters, 1W23 number % particles of 8W12.7 μm diameters, and ≤ 2.0 vol.% particles of $\geq 16 \mu m$ diameters. It has a volume average particle diameter of 4W9 μm , and the particle fraction of $\leq 5 \mu m$ diameters has a particle diameter distribution satisfying the expression I, where N is the content (number %) of the particles of $\leq 5 \mu m$ diameters, being 17W60 number %, V is that of the particles of $\geq 5 \mu m$ diameters, and k is a positive number of 4.5W6.5, thus permitting the obtained magnetic toner to reproduce a latent image down to thin lines in high fidelity, and to form an image superior in gradation and resolution.

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k \quad I$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-112253

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

101

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)4月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 22 頁)

⑮ 発明の名称 磁性トナー

⑯ 特願 昭62-271119

⑯ 出願 昭62(1987)10月26日

⑰ 発明者	坂下 喜一郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者	中原 俊章	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者	谷川 博英	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者	松重 直樹	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者	吉田 聰	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者	藤原 雅次	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者	三橋 康夫	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 出願人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 代理人	弁理士 丸島 錠一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	

明細書

1. 発明の名称

磁性トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 結着樹脂及び磁性粉を少なくとも有する磁性トナーにおいて、5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～60個数%含有され、8～1.2・7 μm の粒径を有する磁性トナー粒子が1～23個数%含有され、16 μm 以上の粒径を有する磁性トナー粒子が2.0体積%以下で含有され、磁性トナーの体積平均粒径が4～9 μm であり、5 μm 以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = 0.04N + k$$

(式中、Nは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.5乃至8.5の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。)

を満足する粒度分布を有することを特徴とする磁

性トナー。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、電子写真、静電記録の如き画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するための磁性トナーに関する。

(背景技術)

近年、電子写真複写機等画像形成装置が広く普及するに従がい、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなってきている。一般の書類、書物の如き画像の複写では、微細な文字に至るまで、つぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。特に、画像形成装置が有する感光体上の潜像が100 μm 以下の線画像の場合に細線再現性が一般に悪く、線画像の鮮明さがいまだ充分ではない。また、最近、デジタルな画像信号を使用している電子写真プリンターの如き画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部および

ライト部はドット密度をかえることによって表現されている。ところが、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題点がある。さらに、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性がさらに困難になり、解像度及び階調性の悪い、シャープネスに欠けた画像となる傾向がある。

また、初期においては、良好な画質であるが、コピーまたはプリントアウトをつづけているうちに、画質が劣化してゆくことがある。この現象は、コピーまたはプリントアウトをつづけるうちに、現像されやすいトナー粒子のみが先に消費され、現像機中に、現像性の劣ったトナー粒子が蓄積し残留することによって起こると考えられる。

これまでに、画質をよくするという目的のため

3

8. 5~11.0 μm と粗く、高解像性のトナーとしては、いまだ改良すべき余地を残している。

特開昭58-129437号公報では、平均粒径が6~10 μm であり、最多粒子が5~8 μm である非磁性トナーが提案されているが、5 μm 以下の粒子が15個数%以下と少なく、鮮鋭さの欠けた画像が形成される傾向がある。

本発明者らの検討によれば、5 μm 以下のトナー粒子が、潜像の輪郭を明確に再現し、且つ潜像全体への緻密なトナーののりの主要なる機能をもつことが知見された。特に、感光体上の静電荷潜像においては電気力線の集中のため、輪郭たるエッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質により、画質の鮮鋭さが決まる。本発明者らの検討によれば5 μm 以下の粒子の量が画質の鮮鋭さの問題点の解決に有効であることが判明した。

また、米国特許4,299,900号明細書では、20~35 μm の磁性トナーを10~50重

5

特開平1-112253(2)

に、いくつかの現像剤が提案されている。特開昭51-3244号公報では、粒度分布を規制して、画質の向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、8~12 μm の粒径を有するトナーが主体であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検討によると、潜像への均密なる“のり”は困難であり、かつ、5 μm 以下が30個数%以下であり、20 μm 以上が5個数%以下であるという特性から、粒度分布はブロードであるという点も均一性を低下させる傾向がある。このような粗めのトナー粒子であり、且つブロードな粒度分布を有するトナーを用いて、鮮明なる画像を形成するためには、トナー粒子を厚く重ねることでトナー粒子間の間隙を埋めて見かけの画像濃度を上げる必要があり、所定の画像濃度を出すために必要なトナー消費量が増加するという問題点も有している。

また、特開昭54-72054号公報では、前者よりもシャープな分布を有する非磁性トナーが提案されているが、中間の重さの粒子の寸法が

4

量%有する現像剤を使用するジャンピング現像法が提案されている。すなわち、磁性トナーを摩擦帯電させ、スリープ上にトナー層を均一に薄く塗布し、さらに現像剤の耐環境性を向上させるために適したトナー粒径の工夫がなされている。しかしながら、細線再現性、解像力等のさらに厳しい要求を考えると、十分なものではなく、さらに、改良が求められている。本発明者らは、このような中で磁性トナーの長い穂（トナー粒子鎖）および乱れた穂が現像領域内のスリープ表面に存在することが問題であることが知見され、この点の究明を行い、本発明に到達したものである。

【発明の目的】

本発明の目的は上述のごとき問題点を解決した磁性トナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、階調性の優れた磁性トナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、長時間の使用で性能の変化のない磁性トナーを提供するものである。

—466—

6

さらに本発明の目的は、環境変動に対して性能の変化のない磁性トナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、転写性の優れた磁性トナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、少ない消費量で、高い画像濃度をえることの可能な磁性トナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、デジタルな画像信号による画像形成装置においても、解像性、階調性、細緻再現性に優れたトナー画像を形成し得る磁性トナーを提供するものである。

【発明の概要】

より詳細には、本発明は、接着樹脂及び磁性粉を少なくとも有する磁性トナーにおいて、5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～80個数%含有され、8～12.7 μm の粒径を有する磁性トナー粒子が1～23個数%含有され、16 μm 以上の粒径を有する磁性トナー粒子が2.0体積%以下で含有され、磁性トナーの体積

7

および、複写機またはプリンター本体の小型化にも利点を有するものである。

本発明の磁性トナーにおいて、このような効果が得られる理由は、必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

すなわち、本発明の磁性トナーにおいては、5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子が17～80個数%であることが一つの特徴である。従来、磁性トナーにおいては5 μm 以下の磁性トナー粒子は、荷電量コントロールが困難であったり、磁性トナーの流動性を損ない、また、トナー飛散して機械を汚す成分として、さらに、画像の~~方~~^{かた}を生ずる成分として、積極的に減少することが必要であると考えられていた。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、5 μm 以下の磁性トナー粒子が高品質な画質を形成するための必須の成分であることが判明した。

例えば、0.5 μm ～ 30 μm にわたる粒度分布を有する磁性トナーを用いて、感光体上の表面

9

特開平1-112253(3)

平均粒径が4～9 μm であり、5 μm 以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k$$

〔式中、Nは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子粒子の体積%を示し、kは4.5乃至6.5の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有することを特徴とする磁性トナーに関する。

上記の粒度分布を有する本発明の磁性トナーは、感光体上に形成された潜像の細線に至るまで、忠実に再現することが可能であり、網点およびデジタルのようなドット潜像の再現にも優れ階調性及び解像性にすぐれた画像を与える。さらに、コピーまたはプリントアウトを続けた場合でも高画質を保持し、かつ、高濃度の画像の場合でも、従来の磁性トナーより少ないトナー消費量で良好な現像をおこなうことが可能であり、経済性

8

電位を変化し、多数のトナー粒子が現像され易い大きな現像電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごくわずかのトナー粒子しか現像されない小さな現像電位コントラストまで、感光体上の表面電位を変化させた潜像を現像し、感光体上の現像されたトナー粒子を集め、トナー粒度分布を測定したところ、8 μm 以下の磁性トナー粒子が多く、特に5 μm 以下の磁性トナー粒子が多いことが判明した。すなわち、現像にもつとも適した5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子が感光体の潜像の現像に円滑に供給される場合に潜像に忠実であり、潜像からはみ出ことなく、真に再現性の優れた画像がえられるものである。

また、本発明の磁性トナーにおいては、8～12.7 μm の範囲の粒子が1～23個数%であることが一つの特徴である。これは、前述のごとく、5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子の存在の必要性と関係があり、5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子は、潜像を厳密に覆い、忠実に再現する能力を有するが、潜像自身において、その周囲

10

のエツジ部の電界強度が中央部よりも高く、そのため、潜像内部がエツジ部より、トナー粒子ののりがうすくなり、画像濃度が薄く見えることがある。特に、 $5 \mu m$ 以下の磁性トナー粒子は、その傾向が強い。しかしながら、本発明者らは、 $8 \sim 12.7 \mu m$ の範囲のトナー粒子を1個数%～23個数%含有させることによって、この問題を解決し、さらに鮮明にできることを知見した。すなわち、 $8 \sim 12.7 \mu m$ の粒径の範囲のトナー粒子が $5 \mu m$ 以下の粒径の磁性トナー粒子に対して、適度にコントロールされた荷電量をもつためと考えられるが、潜像のエツジ部より電界強度の小さい内側に供給されて、エツジ部に対する内側のトナー粒子ののりの少なさを補って、均一なる現像画像が形成され、その結果、高い濃度で解像性及び階調性の優れたシャープな図像が提供されるものである。

さらに、 $5 \mu m$ 以下の粒径の粒子について、その個数% (N) と体積% (V)との間に、 $N/V = -0.04N + k$ (但し、 $4.5 \leq k$

11

従来の観点とは全く異なった考え方によって、本発明の磁性トナーは従来の問題点を解決し、最近の厳しい高画質への要求にも耐えることを可能としたものである。

本発明の構成について、さらに詳しく説明をする。

$5 \mu m$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が全粒子数の $17 \sim 60$ 個数%であることが良く、好みしくは $25 \sim 50$ 個数%が良く、さらに好みしくは $30 \sim 50$ 個数%が良い。 $5 \mu m$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が 17 個数%以下であると、高画質に有効な磁性トナー粒子が少なく、特に、コピーまたはプリントアウトをつづけることによってトナーが使われるに従い、有効な磁性トナー粒子成分が減少して、本発明で示すところの磁性トナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下していく。また、 60 個数%以上であると、磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じやすく、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、または潜像のエツジ

13

特開平1-112253(4)

$\leq 6.5 ; 17 \leq N \leq 60$ なる関係を本発明の磁性トナーが満足していることも特徴の一つである。第4図にこの範囲を示すが、他の特徴と共に、この範囲を満足する粒度分布の本発明の磁性トナーは優れた現像性を達成しうる。

本発明者らは、 $5 \mu m$ 以下の粒度分布の状態を検討する中で、上記式で示すような最も目的を達成するに適した微粉の存在状態があることを知見した。すなわち、あるNの値に対して、 N/V が大きいということは、 $5 \mu m$ 以下の粒子まで広く含んでいることを示しており、 N/V が小さいということは、 $5 \mu m$ 付近の粒子の存在率が高く、それ以下の粒径の粒子が少ないことを示していると解され、 N/V の値が $2.1 \sim 5.82$ の範囲内にあり、且つNが $17 \sim 60$ の範囲にあり、且つ上記関係式をさらに満足する場合に、良好な細線再現性及び高解像性が達成される。

また、 $16 \mu m$ 以上の粒径の磁性トナー粒子については、 2.0 体積%以下にし、できるだけ少ないことが好みしい。

12

部と内部との濃度差が大きくなり、中抜け気味の画像となりやすい。

また、 $8 \sim 12.7 \mu m$ の範囲の粒子が $1 \sim 23$ 個数%であることが良く、好みしくは $8 \sim 20$ 個数%が良い。23個数%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現像、すなわち、トナーののりすぎが起こり、トナー消費量の増大をまねく。一方、1個数%以下であると、高画質濃度が得られにくくなる。また、 $5 \mu m$ 以下の粒径の磁性トナー粒子群の個数% (N%)、体積% (V%)の間に、 $N/V = -0.04N + k$ なる関係があり、 $4.5 \leq k \leq 6.5$ の範囲の正数を示す。好みしくは $4.5 \leq k \leq 6.0$ 、さらに好みしくは $4.5 \leq k \leq 5.5$ である。先に示したように、 $17 \leq N \leq 60$ 、好みしくは $25 \leq N \leq 50$ 、さらに好みしくは $30 \leq N \leq 50$ である。

$k < 4.5$ では、 $5.0 \mu m$ より小さな粒径の磁性トナー粒子数が少なく、画像濃度、解像性、鮮銳さで劣ったものとなる。従来、不要と考えが

14

ちであった微細な磁性トナー粒子の過度な存在が、現像において、トナーの最密充満化を果たし、粗れのない均一な画像を形成するのに貢献する。特に細線及び画像の輪郭部を均一に埋めることにより、視覚的にも鮮明さをより助長するものである。すなわち、 $k < 4.5$ では、この粒度分布成分の不足に起因して、これらの特性の点で劣ったものとなる。

別の面からは、生産上も、 $k < 4.5$ の条件を満足するには分級等によって、多量の微粉をカットする必要があり、収率及びトナーコストの点でも不利なものとなる。また、 $k > 6.5$ では、必要以上の微粉の存在によって、くり返しコピーをつづけるうちに、画像濃度が低下する傾向がある。この様な現象は、必要以上の荷電をもった過剰の微粉状磁性トナー粒子が現像スリープ上に荷電付着して、正常な磁性トナーの現像スリープへの担持および荷電付与を阻害することによって発生すると考えられる。

また、 $1.6 \mu m$ 以上の粒径の磁性トナー粒子が

15

くとも使用をつづけていると画質低下を発生しやすい。

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

すなわち、測定装置としてはコールターカウンター-T A - II型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し、電界液は1級標準化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンター-T A II型により、アバチャヤとして1.00μアバチャヤを用いて、個数を基準として2~40μの粒子の粒度分布を測定して、それか

17

特開平1-112253(5)

2.0体積%以下であることが良く、さらに好ましくは1.0体積%以下であり、さらに好ましくは0.5体積%以下である。2.0体積%より多いと、細線再現における妨げになるばかりでなく、転写において、感光体上に現像されたトナー粒子の厚層面に $1.6 \mu m$ 以上の粗めのトナー粒子が突出して存在することで、トナー層を介した感光体と転写紙間の微妙な密着状態を不規則なものとして、転写条件の変動をひきおこし、転写不良画像を発生する要因となる。また、磁性トナーの体積平均径は $4 \sim 9 \mu m$ 、好ましくは $4 \sim 8 \mu m$ であり、この値は先に述べた各構成要素と切りはなして考えることはできないものである。体積平均粒径 $4 \mu m$ 以下では、グラフィク画像などの画像面積比率の高い用途では、転写紙上のトナーののり量が少なく、画像濃度の低いという問題点が生じやすい。これは、先に述べた潜像におけるエッジ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ原因によると考えられる。体積平均粒径 $8 \mu m$ 以上では解像度が良好でなく、また複写の初めは良

18

ら本発明に係るところの値を求めた。

尚、本発明の磁性トナーの真密度は1.45~1.70g/cm³であることが好ましく、さらに好ましくは1.50~1.65g/cm³である。この範囲において、本発明の特定の粒度分布を有する磁性トナーは、高画質および耐久安定性という点で最も効果を發揮しうる。磁性トナーの真密度が1.45より小さいと、磁性トナー粒子そのものの重さが軽すぎて反転力が弱くなり、トナー粒子ののりすぎによる細線のつぶれ、飛び立ち、解像力の悪化が発生しやすくなる。また、磁性トナーの真密度1.70より大きいと画像濃度がうすく、細線のとぎれなど鮮明さの欠けた画像となり、また相手的に磁気力も大きくなるため、トナーの径も長くなったり分枝状になったりしやすく、この場合、潜像を現像したとき画質を乱し粗れた画像となりやすい。

磁性トナー真密度の測定は、いくつかの方法で行うことができるが、本願では、微粉体を測定する場合、正確かつ簡便な方法として次の方法を採

18
—469—

用した。

ステンレス製の内径10mm、長さ約5cmのシリンダーと、その中に密着押入できる外径約10mm、高さ5mmの円盤(A)と、外径約10mm、長さ約8cmのピストン(B)を用意する。シリンダーの底に円盤(A)を入れ、次で測定サンプル約1gを入れ、ピストン(B)を静かに押し込む。これに油圧プレスによって400kg/cm²の力を加え、5分間圧縮したものをとり出す。この圧縮サンプルの重さを秤量(wg)しマイクロメーターで圧縮サンプルの直径(Dcm)、高さ(Lcm)を測定し、次式によって真密度を計算する。

$$\text{真密度 (g/cm}^3) = \frac{W}{\pi \times (\frac{D}{2})^2 \times L}$$

さらに良好な現象特性を得るために、本発明の磁性トナーは、^{残留}磁化σ₀が1~5emu/g好ましくは2~4.5emu/gであり、飽和磁化σ_sが20~40emu/g好ましくは30emu/gであり、抗磁力

19

ロニトリル-インデン共重合体などのステレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体部材上のトナー像の一部がローラに転移するいわゆるオフセット現象、及びトナー像支持部材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器中でプロッキングもしくはケーリングし易い性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。これらの現象にはトナー中の結着樹脂の物性が最も大きく関与しているが、本発明者らの研究によれば、トナー中の磁性体の含有量を

21

特開平1-112253(6)

H_cが40~100エステッド、(O₀)の磁気特性を満足することが好ましい。

本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、オイル塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記トナー用結着樹脂の使用が可能である。

例えば、ポリスチレン、ポリ-*p*-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのステレン及びその置換体の単重合体；ステレン-*p*-クロルスチレン共重合体、ステレン-ビニルトルエン共重合体、ステレン-ビニルナフタリン共重合体、ステレン-アクリル酸エステル共重合体、ステレン-メタクリル酸エステル共重合体、ステレン-*a*-クロルメタクリル酸メチル共重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-ビニルメチルエーテル共重合体、ステレン-ビニルエチルエーテル共重合体、ステレン-ビニルメチルケトン共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-イソブレン共重合体、ステレン-アクリ

20

減らすと、定着時にトナー像支持部材に対するトナーの密着性は良くなるが、オフセットが起こり易くなり、またプロッキングもしくはケーリングも生じ易くなる。それゆえ、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いる時には、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着樹脂としては、架橋されたステレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがある。

ステレン系共重合体のステレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸エニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マ

22

特開平1-112253(7)

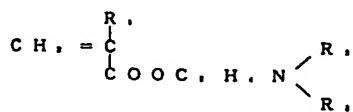
レイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

ここで架橋剤としては主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフイド、ジビニルスル

23

することができる。正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルfonyl酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート；を単独であるいは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

また、一般式



25

ホンなどのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

また、加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用接着樹脂の使用が可能であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-イソブレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンなどがある。

また、本発明の陰性トナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとすることが可能であり、荷電制御剤を用いることで先に述べたところの粒度範囲毎による高画質化のための機能分離および相互補完性をより明確に

24

$R_1 : H, C_2H_5$

R_2, R_3 : 置換または未置換のアルキル基
(好ましくは、 $C_1 \sim C_4$)

で表わされるモノマーの単量体；または前述したようなステレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの重合性モノマーとの共重合体を正荷電制御剤として用いることができ、この場合これらの荷電制御剤は、接着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

本発明に用いることのできる負荷電制御剤としては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としてはアルミニウムアセチルアセトナート、鉄（II）アセチルアセトナート、3, 5-ジターシヤリーブチルサリチル酸クロム等があり、特にアセチルアセトン金属錯体、サリチル酸系金属塩が好ましく、特にサリチル酸系金属錯体またはサリチル酸系金属が好ましい。

上述した荷電制御剤（接着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均

26

粒径は、具体的には、4 μm以下（更には3 μm以下）が好ましい。

トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、接着樹脂100重量部に対して0.1～20重量部（更には0.2～10重量部）用いることが好ましい。

また、本発明の磁性トナーにはシリカ微粉末を添加することが好ましい。本発明の特徴とするような粒度分布を有する磁性トナーでは、比表面積が従来のトナーより大きくなる。摩擦帯電のために磁性トナー粒子と、内部に磁界発生手段を有した円筒状の導電性スリーブ表面と接触せしめた場合、従来の磁性トナーよりトナー粒子表面とスリーブとの接触回数は増大し、トナー粒子の摩耗やスリーブ表面の汚染が発生しやすくなる。本発明に係る磁性トナーと、シリカ微粉末を組み合せるとトナー粒子とスリーブ表面の間にシリカ微粉末が介在することで摩耗は著しく軽減される。これによって、磁性トナーおよびスリーブの長寿命化がはかれると共に、安定した帯電性も維

27

も可能であり、それらも包含する。

本発明に用いられる、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉末としては、例えば、以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSIL	130.
(日本アエロジル社)	200
	300
	380
	OX50
	TT600
	MOX80
	MOX170
	COK84
Ca-O-SiL	M-5
(CABOTO Co.社)	MS-7
	MS-75
	HS-5
	EH-5
Wacker HDK N 20	V15

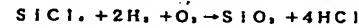
29

特開平1-112253(8)

持することができ、長期の使用にもより優れた磁性トナーを有する現像剤とすることが可能である。さらに、本発明で主要な役割をする5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子は、シリカ微粉末の存在で、より効果を發揮し、高画質な図像を安定して提供することができる。

シリカ微粉末としては、乾式法及び湿式法で製造したシリカ微粉末をいずれも使用できるが、耐フィルミング性、耐久性の点からは乾式法によるシリカ微粉末を用いることが好ましい。

ここで言う乾式法とは、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成するシリカ微粉末の製造法である。例えば四塩化ケイ素ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法で、基礎となる反応式は次の様なものである。



又、この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉末を得る事

28

(WACKER-CHEMIE GMBH社) N 20 E

T 30

T 40

D-C Fine Silica

(ダウコーニング Co.社)

Fransol

(Fransol 社)

一方、本発明に用いられるシリカ微粉末を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。たとえば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解、一般反応式で下記に示す。



その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニア塩類またはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法などがある。

30

ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素（シリカ）、その他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適用できる。

混式法で合成された市販のケイ酸微粉体をしては、例えば、以下のような商品名で市販されているものがある。

カーブレツクス	塙野 備 製 葉
ニーブシール	日本シリカ
トクシール、ファインシール	遠山 會 連
ビタシール	多木 製 肥
シルトン、シルネットクス	水沢 化 学
スター・シール	神島 化 学
ヒメジール	愛媛 葉 品
サイロイド	富士デビソン化学
Hi-Sil (ハイシール)	
Pittsburgh Plate (ピッツバーグ プレート グラス)	

31

Calssil (カルジル)	
Filiplistoff-Gessells (フィルリストフ・ゲゼルシャフト)	
Fortafill (フォルタフィル)	
Imperial Chemical (インペリアルケミカル インダストリーズ)	
Microcal (ミクロカル)	
Joseph Crossfield & Sons Ltd. (ジョセフ・クロスフィールド アンド サンズ)	
Manosil (マノシール)	
Hardman and Holden (ハードマン アンド ホールデン)	
Vulkasil (ブルカジール)	
Farbenfabriken Brey (ファルベンファブリケン・ブライ)	
Tufknit (タフニット)	
Dutham Chemicals Ltd. (ドウルハム ケミカルズ)	
シリモス	白石 工業
スター・レックス	神島 化 学
フリコシル	多木 製 肥
上記シリカ微粉体のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m ² /g以上 (特	

33

特開平1-112253(9)

Durosil (ドウロシール)	
Ultorasil (ウルトラシール)	
Filiplistoff-Gessells (フィルリストフ・ゲゼルシャフト)	
Manosil (マノシール)	
Hardman and Holden (ハードマン アンド ホールデン)	
Hoesch (ヘッショウ)	
Chemische Fabrik (ヒュミッシャ・ファブリック・ヘッショウ)	
Sil-Stone (シリーストーン)	
Stonar Rubber Co. (ストーナー ラバー)	
Nalco (ナルコ)	
Nalco Chem. Co. (ナルコ ケミカル)	
Quso (クソ)	
Philabell Plastics (フィラベル プラスチック)	
Imsil (イムシル)	
Ilinois Minerals Co. (イリノイズ ミネラル)	
Calcium Silikat (カルシウム ジリカート)	
Hoesch K-G Fabrik (ヒュミッシャ・ファブリック・ヘッショウ)	

32

に50~400m²/g)の範囲内のものが良好な結果を与える。磁性トナー100重量部に対してシリカ微粉体0.01~8重量部、好みしくは0.1~5重量部使用するのが良い。

また、本発明の磁性トナーを正荷電性磁性トナーとして用いる場合には、トナーの摩耗防止、スリープ表面の汚損防止のために添加するシリカ微粉体としても、負荷電性であるよりは、正荷電性シリカ微粉体を用いた方が滑り安定性を損うこともなく、好ましい。

正荷電性シリカ微粉体を得る方法としては、上述した未処理のシリカ微粉体を、側鎖に窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を有するシリコンオイルで処理する方法、あるいは窒素含有のシランカップリング剤で処理する方法、またはこの両者で処理する方法がある。

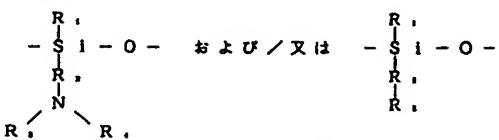
尚、本発明において正荷電性シリカとは、プローオフ法で測定した時に、鉄粉キャリアーに対しプラスのトリポ電荷を有するものをいう。

シリカ微粉体の処理に用いる、側鎖に窒素原子

—473—

34

を有するシリコンオイルとしては、少なくとも下記式で表わされる部分構造を具備するシリコンオイルが使用できる。

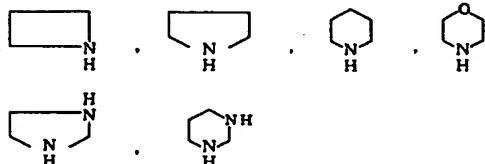


(式中、 R_1 は水素、アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、 R_2 はアルキレン基又はフェニレン基を示し、 R_3 及び R_4 は水素、アルキル基、又はアリール基を示し、 R_5 は含窒素複素環境を示す) 上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していても良いし、また導電性を損ねない範囲で、ハロゲン等の置換基を有していても良い。

又、本発明で用いる含窒素シランカップリング剤は、一般に下記式で示される構造を有する。



3 5



本発明に使用される複素環基としては、安定性を考慮すると五員環または六員環のものが良い。

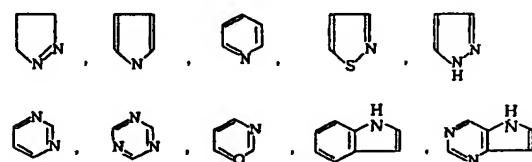
そのような処理剤の例としてはアミノプロピルトリメトキシラン、アミノプロピルトリエトキシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシラン、トリメトキシシリル-アーブロピルフェニルアミン、

3 7

特開平1-112253(10)

(R は、アルコキシ基またはハロゲンを示し、 Y はアミノ基又は複素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を示し、 m および n は1~3の整数であって $m+n=4$ である。)

窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基としては、有機基を置換基として有するアミノ基または含窒素複素環基または含複素複素環基を有する基が例示される。含複素複素環基としては、不饱和複素環基または饱和複素環基があり、それぞれ公知のものが適用可能である。不饱和複素環基としては、例えば下記のものが例示される。



饱和複素環基としては、例えば下記のものが例示される。

3 6

トリメトキシシリル-アーブロピルベンジルアミン等があり、さらに含複素複素環としては前述の構造のものが使用でき、そのような化合物の例としては、トリメトキシシリル-アーブロピルビペリジン、トリメトキシシリル-アーブロピルモルホリン、トリメトキシシリル-アーブロピルイミダゾール等がある。

これらの処理された正荷電性シリカ微粉体の適用量は、正荷電性磁性トナー100重量部に対して、0.01~8重量部のときに効果を発揮し、特に好ましくは0.1~5重量部添加した時に優れた安定性を有する正の導電性を示す。添加形態については好ましい態様を述べれば、正荷電性磁性トナー100重量部に対して、0.1~3重量部の処理されたシリカ微粉体がトナー粒子表面に付着している状態にあるのが良い。なお、前述した未処理のシリカ微粉体も、これと同様の適用量で用いることができる。

又、本発明に用いられるシリカ微粉体は、必要に応じてシランカップリング剤、疎水化の目的で

3 8

有機ケイ素化合物などの処理剤で処理されていても良く、シリカ微粉末と反応あるいは物理吸着する上記処理剤で処理される。そのような処理剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当たり2から12個のシロキサン単位

39

本発明の磁性トナーは、必要に応じて添加剤を混合してもよい。着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、通常、接着樹脂100重量部に対して0.5~20重量部を使用しても良い。他の添加剤としては、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑剤、あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤あるいは例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウムの如き流動性付与剤、ケーリング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤がある。また、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスチリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を0.5~5wt%程度磁性トナーに加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

さらに本発明の磁性トナーは着色剤の役割を担ねても良いが、磁性材料を含有している。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マ

41

—475—

特開平1-112253(11)
を有し、末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のS-Iに結合した水酸基を含有するジメチルポリシリコキサン等がある。これら1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

また、本発明において、ツツ素含有高分子の微粉末、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等およびテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共高分子の微粉末を添加することは好ましい。特に、ポリビニリデンフルオライド微粉末が撹動性及び研磨性の点で好ましい。トナーに対する添加量は0.01~2.0wt%，特に0.02~1.0wt%が好ましい。

特に、シリカ微粉末と上記微粉末と組み合わせた磁性トナーにおいては、理由は明確ではないが、トナーに付着したシリカの存在状態を安定化せしめ、例えば、付着したシリカがトナーから遊離して、トナー摩耗やスリーブ汚損への効果が減少するようことがなくなり、かつ、帶電安定性をさらに増大することが可能である。

40

グネタイト、 γ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或はこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンクステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物等が挙げられる。

これらの強磁性体は平均粒径が0.1~1 μ m、好ましくは0.1~0.5 μ m程度のものが望ましく、磁性トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し60~110重量部、好ましくは樹脂成分100重量部に対し65~100重量部である。

本発明に係る静電荷像現像用磁性トナーを作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電剤、その他の添加剤等をポールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機

42

を用いて熔融、混和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところの磁性トナーを得ることが出来る。

本発明の磁性トナーは、円筒スリーブの如きトナー担持体から感光体の如き潜像担持体へトナーを飛翔させながら潜像を現像する画像形成方法に適用するのが好ましい。すなわち、磁性トナーは主にスリーブ表面との接触によってトリポ電荷が付与され、スリーブ表面上に薄層状に塗布される。磁性トナーの薄層の層厚は現像領域における感光体とスリーブとの間隙よりも薄く形成される。感光体上の潜像の現像に際しては、感光体とスリーブとの間に交互電界を印加しながらトリポ電荷を有する磁性トナーをスリーブから感光体へ飛翔させるのが良い。

交互電界としては、パルス電界、交流バイアスまたは交流と直流バイアスが相乘^{され}ものが例示される。

43

適正なる複写条件でコピーした画像を、拡大鏡にて観察し、細線間が明確に分離している画像の本数(本/mm)をもって解像力の値とする。

この数字が大きいほど、解像力が高いことを示す。

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお以下の配合における部数はすべて重量部である。

実施例 1

スチレン/アクリル酸ブチル	
/ジビニルベンゼン共重合体	100 重量部
(共重合重量比 80/10.5/0.5、重量平均分子量 32万)	
四三酸化鉄(平均粒径 0.2 μm)	80 重量部
ニグロシン(低級平均粒径約 3 μm)	4 重量部
低分子量プロピレン-エチレン共重合体	4 重量部
上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を	

45

—476—

特開平1-112253(12)

本発明において、細線再現性は次に示すような方法によって測定を行った。すなわち、正確に幅 100 μm とした細線のオリジナル原稿を、適正なる複写条件でコピーした画像を測定用サンプルとし、測定装置として、ルーゼツクス 450 ライズアライザーを用いて、拡大したモニター画像から、インジケーターによって細線の測定を行う。このとき、該幅の測定位置はトナーの細線画像の幅方向に凹凸があるため、凹凸の平均的線幅をもって測定点とする。これより、細線再現性の値(%)は、下記式によって算出する。

$$\frac{\text{測定より求めた複写画像の線幅} \times 100}{\text{オリジナルの線幅} (100 \mu m)}$$

本発明において、解像力の測定は次の方法によって行った。すなわち、該幅および間隔の等しい5本の細線よりなるパターンで、1 mm の間に 2, 8, 3, 2, 3, 6, 4, 0, 4, 5, 5, 0, 5, 6, 6, 3, 7, 1 又は 8, 0 本あるように描かれており、オリジナル画像をつくる。この10種類の線画像を有するオリジナル原稿を

44

用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定盤型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンド効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジエット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径 7.4 μm の黒色微粉体(磁性トナー)を得た。得られた黒色微粉体は、鐵粉キャリアと混合した後にトリポ電荷を測定した結果、+8 μc/g の値を有していた。

得られた正帯電性の黒色微粉体である磁性トナーを前述の如く 100 μm のアバチヤーを具備するコールターカウンタ TA II 型を用いて測定したデータを下記第1表に示す。

(日本特許庁
公文書)

46

特開平 1-112253(13)

第 1 表

サイズ (μm)	個数	面積 % (N)			体積 % (V)
		分布	累積	累積	
2. 0 0 ~ 2. 5 2	2 3 7 4	2. 3	2. 3	0. 0	0. 0
2. 5 2 ~ 3. 1 7	4 3 5 1	4. 2	6. 6	0. 4	0. 4
3. 1 7 ~ 4. 0 0	9 5 5 6	9. 3	1 5. 9	1. 9	2. 3
4. 0 0 ~ 5. 0 4	2 0 0 4 8	1 9. 5	3 5. 4	8. 1	1 0. 3
5. 0 4 ~ 6. 3 5	2 6 4 8 6	2 5. 8	6 1. 3	1 9. 7	3 0. 0
6. 3 5 ~ 8. 0 0	2 5 6 5 3	2 5. 0	8 6. 3	3 5. 1	6 5. 1
8. 0 0 ~ 1. 0 0 8	1 2 2 0 0	1 1. 9	9 8. 2	2 7. 2	9 2. 3
1. 0 0 8 ~ 1. 2 7 0	1 8 1 5	1. 8	9 9. 9	7. 2	9 9. 5
1. 2 7 0 ~ 1. 6 0 0	6 6	0. 1	1 0. 0	0. 5	1 0. 0
1. 6 0 0 ~ 2. 0 2 0	5	0. 0	1 0. 0	0. 0	1 0. 0
2. 0 2 0 ~ 2. 5 4 0	0	0. 0	1 0. 0	0. 0	1 0. 0
2. 5 4 0 ~ 3. 2 0 0	0	0. 0	1 0. 0	0. 0	1 0. 0
3. 2 0 0 ~ 4. 0 3 0	0	0. 0	1 0. 0	0. 0	1 0. 0
4. 0 3 0 ~ 5. 0 8 0	0	0. 0	1 0. 0	0. 0	1 0. 0

参考のために、多分割分級機を用いての分級工程を第1図に模式的に示し、該多分割分級機の断面斜視図(立体図)を第2図に示した。

得られた黒色微粉体の磁性トナー100重量部に正荷電性球水性乾式シリカ(BET比表面積200m²/g)0.5重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して磁性トナーを有する正荷電性の一成分磁性現像剤とした。

この磁性トナーの粒度分布および諸特性は第3表に示すとおりであった。

調製した一成分現像剤を添付図面の第3図に示す現像装置に投入して、現像試験を実施した。第3図を参照しながら、現像条件を説明する。一成分現像剤31は、矢印36の方向に回転するステンレス製円筒スリーブ33表面上に磁性ブレード32を介して薄層に塗布され、スリーブ33とブレード32の間隙は約250μmに設定した。スリーブ33は磁界発生手段として固定磁石35を有し、負荷電性潜像を有する有機光導電性層を具備する感光ドラム34と近接する現像部

48

経済性にもすぐれたものであった。

尚、本実施例で用いた多分割分級機及び該分級機による分級工程について第1図及び第2図を参照しながら説明する。多分割分級機1は、第1図及び第2図において、側壁は22、24で示される形状を有し、下部壁は25で示される形状を有し、側壁23と下部壁25には夫々ナイフエッジ型の分級エッジ17、18を具備し、この分級エッジ17、18により、分級ゾーンは3分囲されている。側壁22下の部分に分級室に開口する原料供給ノズル16を設け、該ノズルの底部接線の延長方向に対して下方に折り曲げて長辺円弧を描いたコアンドブロック26を設ける。分級室上部壁27は、分級室下部方向にナイフエッジ型の入気エッジ19を具備し、更に分級室上部には分級室に開口する入気管14、15を設けてある。又、入気管14、15にはダンバの如き第1、第2気体導入調節手段20、21及び静圧計28、29を設けてある。分級室底面にはそれぞれの分囲域に対応させて、室内に開口する排出口を有す

50

特開平1-112253(14)

成におけるスリーブ表面近傍では磁界1000ガウスを固定磁石35は形成している。矢印37の方向に回転する感光ドラム34とスリーブ33の最近接距離は約300μmに設定した。尚、感光ドラム34とスリーブ33との間で、交流バイアス~~アース~~アース^{アース}を~~印加して~~印加した。スリーブ33上の一成分現像剤層は約75~150μmの層厚を有し、現像領域においては、磁性トナーは高さ約95μmの塊を形成していた。

感光ドラム34に形成された負荷電性潜像を正荷電性のトリポ電荷を有する一成分現像剤31を飛用させて現像した。固出しテストを10000回連続しておこない、10000枚のトナー画像を生成した。結果を第4表に示す。

第4表から明らかなように、文字等のライン部および大面積部も共に高に画像濃度で、細線再現性、~~解~~解像性も本発明の磁性トナーは優れており、10000枚固出し後も、初めの画質の良さを維持していた。また、バーコピーコストも小さく、

49

る排出口11、12、13を設けてある。分級粉は供給ノズル16から分級領域に減圧導入され、コアンド効果によりコアンドブロック26のコアンド効果による作用と、その際流入する高速エアーの作用とにより湾曲線30を描いて移動し、粗粉11、所定の体積平均粒径及び粒度分布を有する黒色微粉体12及び超微粉13に分級された。

実施例2

実施例1で使用したトナーの代わりに、磁性粉添加量の変更および微粉体分級条件をコントロールすることによって第3表に示すような諸特性にしたトナーを用いる以外は、実施例1と同様にして、評価を行った。

第4表に示すように、安定した鮮明な高画質の画像をえることができた。

実施例3

実施例1で使用したトナーの代わりに、第3表に示す諸特性を示すようなトナーを用いる以外は、実施例1と同様にして、評価を行った。

第4表に示すように、安定した鮮明な高画質の

51

画像をえることができた。

実施例 4

実施例 1 の黒色微粉体 100 重量部に、正荷電性疎水性乾式シリカ 0.5 重量部、ポリツツ化ビニリデン微粉末（平均一次粒径約 0.3 μm 、平均重量分子量 30 万）0.3 重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合して一成分現像剤とし、実施例 1 と同様にして評価を行った。第 4 表に示すように、画像濃度、画質の安定性共にさらに優れた画像をえることができた。

実施例 5

架橋ポリエステル樹脂（Mw5万、Tg60°C）100 重量部
3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸金属塩 1 重量部
四三酸化鉄（平均粒径 0.2 μm ）70 重量部
低分子量プロピレン-エチレン共重合体 3 重量部
上記材料を用いて、実施例 1 と同様にして、黒色微粉体を得た。この黒色微粉体（磁性トナー）100 重量部に負荷電性の疎水性シリカ微粉末（BET 比表面積 130 m^2/g ）0.3 重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合して負荷電性

52

成の黒色微粉体を調製し、該黒色微粉体 100 重量部と正荷電性の疎水性シリカ 0.6 重量部とを混合して正荷電性の一成分磁性現像剤を生成した。得られた一成分磁性現像剤を有機光導電性感光ドラムを具備している市販の複写機 NP 3525（キヤノン社製）に適用して 10000 枚の画出しテストを行った。結果を第 4 表に示す。

比較例 1

実施例 1 で使用した固定盤型風力分級機と多分割分級機との組合せを用いずに固定盤型風力分級機 2 台を用いて分級するほかは、実施例 1 と同様にして第 3 表に示す黒色微粉体（磁性トナー）を調製した。比較例 1 の黒色微粉体である磁性トナーは、5 μm の粒径を有する磁性トナー粒子の個数 % が本発明で規定する範囲よりも少なく、体積平均粒径が本発明で規定する範囲よりも大きく、5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数 % (N) / 体積 % (V) の値も大きくて、本発明が規定している条件を満足していない。得られた磁性トナーの粒度分布を第 2 表に示す。

54

—479—

特開平 1-112253(15)

の一成分磁性現像剤を調製した。

この黒色微粉体の粒度分布等は第 3 表に示すとおりであった。

この一成分磁性現像剤を正荷電性の静電荷像を形成するアモルファスシリコン感光ドラムを具備する NP 7550（キヤノン社製）に適用して、10000 枚の画出しテストを行った。

第 4 表に示すように、安定した鮮明な高画質の画像を得ることができた。

実施例 6

実施例 1 で調製した正荷電性の一成分磁性現像剤を用いて、アモルファスシリコン感光ドラムを具備するデジタル式複写機 NP 9330（キヤノン社製）に適用して、正荷電性の静電荷像を反転現像方式を適用して 10000 枚の画出しテストを行った。第 4 表に示すように、細線再現性、解像性は非常に優れており、階調性の高い鮮明な画像であった。

実施例 7

実施例 1 に記載の製法と同様にして第 3 表に記

53

特開平1-112253(16)

第2表

サイズ (μm)	固数	固数% (N)		体積% (V)	
		分布	累積	分布	累積
2.00~2.52	9.2	1.4	1.4	0.0	0.0
2.52~3.17	1.035	1.4	2.8	0.0	0.0
3.17~4.00	1.210	1.7	4.5	0.0	0.0
4.00~5.04	3.093	4.3	8.8	0.6	0.6
5.04~6.35	3.189	1.1.4	2.0	3	3.8
6.35~8.00	1.5353	2.1.4	4.1	7	14.7
8.00~10.08	1.9040	2.6	6.8	3	36.1
10.08~12.70	1.5920	2.2	9.0	5	69.9
12.70~16.00	6.161	8.6	9.9	1	95.7
16.00~20.20	5.84	0.8	1.00	0	100.0
20.20~25.40	2.5	0	1.00	0	100.0
25.40~32.00	1	0	1.00	0	100.0
32.00~40.00	0	0	1.00	0	100.0
40.30~50.80	0	0	1.00	0	100.0

実施例1と同様にして、黒色微粉体である磁性トナー100重量部に正荷電性球水性乾式シリカ0.5重量部を混合して一成分磁性現像剤を調製し、実施例1と同様な条件で回出しテストをおこなった。

スリープ33における現像領域中の粒の高さは約165μmと、実施例1と比較して長い粒が形成されていた。得られたトナー画像は感光体上に形成された潜像からのトナー粒子のはみ出しが多く、細線再現性は135%と実施例1と比較して悪く、解像性も4.5本であった。さらに、10000枚回出し後では、ベタ風濃度の低下、細線再現性、解像性の悪化が見られた。また、トナー消費量も多かった。結果を第4表に示す。

比較例2

実施例1で使用した磁性トナーとの代わりに第3表に示したようなトナーを用いる以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

細線はところどころに、トナー粒子の凝集体に

56

画像濃度が低く、画像エッジ部へのトナーののりが悪いため、輪郭が不鮮明で、シャープネスに欠けた画像であった。解像性、階調性も劣っていた。

また、くえりかえしコピーをすることで、シャープネス、細線再現性、解像性はさらに悪化した。

比較例5

実施例1で使用した磁性トナーとの代わりに、第3表に示した磁性トナーを用いる以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

この結果、画像濃度、解像性、細線再現性共に劣ったものであった。現像機中のトナー担持体であるスリープ上のトナーの粒を観察すると、長く、また、まばらであり、感光体上に飛翔しても、粒が長すぎるため、潜像からトナーのはみ出した尾引き状態、トナーのとびちらり状態、トナー粒子ののり方の粗いことによる濃度うすが見られた。

58

—481—

特開平1-112253(17)

起因すると思われる汚れを生じ、解像性も4.5本/mmであり、ラインおよび画像エッジ部の濃度に対して、ベタ風および画像の内側の濃度が低く、中ぬけ気味であった。斑点状のカブリ汚れも生じた。また、コピーをくり返すことによって画質はさらに悪化した。

比較例3

実施例1で使用した磁性トナーとの代わりに、第3表に示した磁性トナーを用いる以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

ドラム上の現像では、若干の乱れはあるが、比較的、良い画質を有してたが、転写において著しく乱れ、転写不良をともなって、濃度の低下を生じた。特に、コピーをくりかえすと、不良なトナー粒子が現像機中に残留・蓄積するため、濃度低下、画質不良はさらに悪化した。

比較例4

実施例1で使用した磁性トナーとの代わりに、第3表に示した磁性トナーを用いる以外は、実施例1と同様にして評価を行った。

57

特開平 1-112253(18)

第3表

	トナーの粒度分布					トナーの磁気特性			
	≤5μmの粒子 割合%	≥5μmの粒子 割合%	8-12.7μmの粒子 割合%	粒度平均 (μm)	粒度分散 (μm)	トナーの密度 g/cm ³	g/cm ³	饱和磁化 σ ₀ emu/g	残留磁化 σ _r emu/g
実施例 1	35	0.0	14	7.4	3.4	1.56	2.7	3.2	91
2	46	0.3	11	6.5	3.3	1.69	3.8	4.2	92
3	20	0.5	23	8.5	5.0	1.51	2.5	2.8	90
4	35	0.3	14	7.4	3.6	1.56	2.7	3.2	91
5	40	0.5	12	7.6	3.9	1.50	2.6	1.4	48
6	35	0.3	14	7.4	3.6	1.56	2.7	3.2	91
7	57	0.2	10	5.7	2.5	1.62	3.1	3.7	80
比較例 1	88	4.3	48.8	11.3	14.5	1.43	2.2	2.3	90
2	68	0.2	7	6.5	1.5	1.69	3.6	4.4	91
3	30	4	17	7.5	6.1	1.47	2.5	1.5	65
4	43	0.5	7	6.8	2.2	1.77	4.3	5.0	107
5	12	0.2	56	9.5	2.5	1.43	2.4	1.4	49

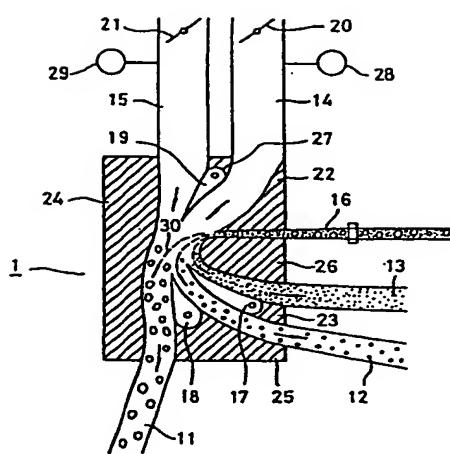
特開平1-112253(19)

第4表

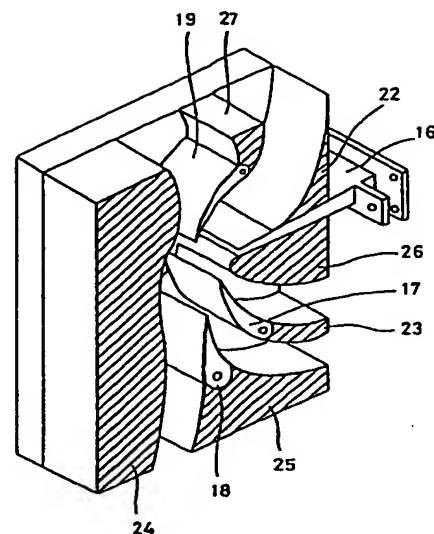
	初め				10000枚面出し後				トナー消費量 g/1枚
	D _{max} 5φ	D _{max} ベタ風	細密面現性	解像性	D _{max} 5φ	D _{max} ベタ風	細密面現性	解像性	
実施例 1	1. 32	1. 32	1.05%	6. 3k/mm	1. 36	1. 35	1.04%	6. 3k/mm	0. 032
実施例 2	1. 34	1. 32	1.02%	6. 3k/mm	1. 37	1. 37	1.02%	6. 3k/mm	0. 030
実施例 3	1. 31	1. 30	1.08%	5. 6k/mm	1. 33	1. 32	1.10%	5. 6k/mm	0. 033
実施例 4	1. 38	1. 38	1.05%	6. 3k/mm	1. 40	1. 39	1.00%	6. 3k/mm	0. 036
実施例 5	1. 34	1. 33	1.05%	6. 3k/mm	1. 34	1. 33	1.05%	6. 3k/mm	0. 035
実施例 6	1. 38	1. 38	1.00%	7. 1k/mm	1. 40	1. 40	1.00%	7. 1k/mm	0. 035
実施例 7	1. 34	1. 30	1.09%	5. 6k/mm	1. 34	1. 29	1.15%	5. 6k/mm	0. 030
比較例 1	1. 31	1. 30	1.35%	4. 5k/mm	1. 31	1. 25	1.50%	4. 0k/mm	0. 055
比較例 2	1. 34	1. 23	1.25%	4. 5k/mm	1. 33	1. 19	1.40%	4. 0k/mm	0. 040
比較例 3	1. 24	1. 20	1.15%	5. 6k/mm	1. 20	1. 03	1.35%	4. 0k/mm	0. 039
比較例 4	1. 23	1. 20	1.10%	5. 9k/mm	1. 21	1. 10	1.25%	4. 0k/mm	0. 041
比較例 5	1. 19	1. 12	1.35%	4. 0k/mm	1. 15	1. 04	1.40%	4. 0k/mm	0. 053

特開平1-112253(21)

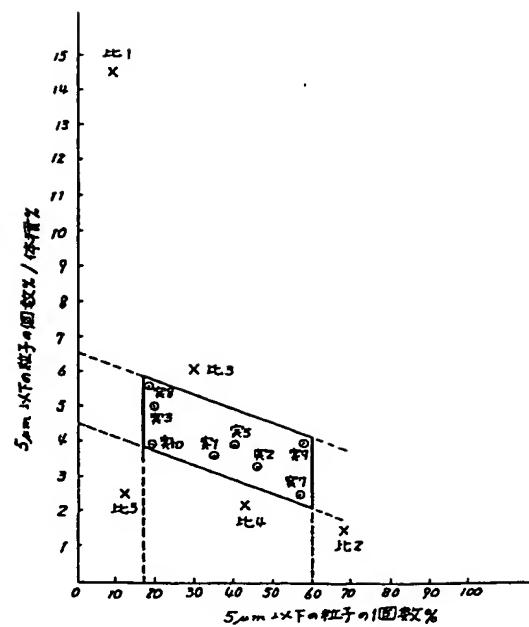
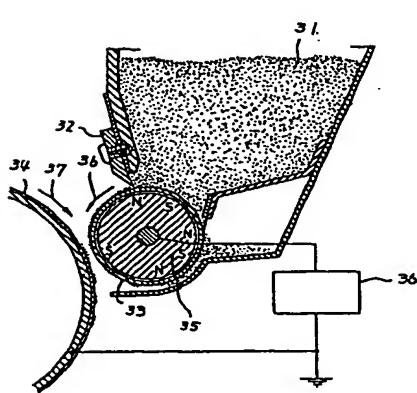
第1図



第2図



第3図



特開平1-112253(22)

手 無 名 呼 正 善 (自免)

昭和63年10月26日

特許庁長官 吉田文毅 謹

願

1. 事件の表示

昭和62年特許願 第271119号

2. 発明の名称

磁性トナー

3. 納正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都大田区下丸子3-30-2

名称 (100) キヤノン株式会社

代表者 賀来龍三郎

4. 代理人

居所 〒148 東京都大田区下丸子3-30-2

キヤノン株式会社内(電話756-2111)

氏名 (8981) 井原 優一

63.10.28
特許第三回
審査請求

願

方式 審査 (中)

5. 納正の対象

明細書及び図面

6. 納正の内容

- (1) 本願明細書中、第20頁1行目の「エステッド」を「エルステッド」と補正する。
- (2) 同中、第20頁2行目の「好みしい。」の次に「磁気特性の測定は、1000エルステッドの測定磁場でおこなう。」を加入する。
- (3) 同中、第49頁5行目の「3.3との間で。」の次に「バイアス印加手段38により」を加入する。
- (4) 同中、第59頁の第3表中の比較例1の「 ≤ 5 μ mの粒子の個数%「88」を「8.8」と補正する。
- (5) 同中、第61頁の第5表中の「 ≤ 1.5 μ mの粒子の個数%」を「 ≤ 5 μ mの粒子の個数%」と補正する。
- (6) 同中、第64頁6行目の「3.6」を「3.8」と補正する。
- (7) 図面の第3図を別紙の如く補正する。

2

第3図

